

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-500822

(P2003-500822A)

(43) 公表日 平成15年1月7日(2003.1.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02 E 5 H 0 1 8
	4/88		4/88 K 5 H 0 2 6
	4/90		4/90 M
	4/96		4/96 B
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-620687(P2000-620687)	(71) 出願人	マイクロコーティング テクノロジーズ, インコーポレイティド アメリカ合衆国 30341 ジョージア州 チャンプリー ピーチツリー インダスト リアル プールヴァード 5315
(86) (22) 出願日	平成12年5月22日(2000.5.22)	(72) 発明者	ハント、 アンドルー ティー. アメリカ合衆国 30342 ジョージア州 アトランタ マウンテン ウェイ 495
(85) 翻訳文提出日	平成13年11月21日(2001.11.21)	(74) 代理人	弁理士 三好 秀和 (外1名)
(86) 国際出願番号	P C T / U S 0 0 / 1 3 9 8 2		
(87) 国際公開番号	W O 0 0 / 0 7 2 3 9 1		
(87) 国際公開日	平成12年11月30日(2000.11.30)		
(31) 優先権主張番号	0 9 / 3 1 6 , 8 5 5		
(32) 優先日	平成11年5月21日(1999.5.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池及び活性膜を提供するための材料並びに方法

(57) 【要約】

燃料電池電極を形成する材料及び方法は、黒鉛などの伝導性材料、陽子交換膜などの重合体膜、及び白金などの触媒材料から成る、共析された材料の基板を包含するであろう。材料は燃焼化学蒸着法 (CCVD) により重合体膜に塗膜されて、層状になった膜を生成するか、又は重合体が触媒材料と同時に析出されて層が混在する膜を生成する。この方法で調製された陽子交換膜は、燃料電池の製造において有用である。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 電気伝導性材料から形成された多孔性基板と、前記多孔性基板上に配置され、実質的に下地形状に沿った、イオノマー材料から成る層とを具備する、燃料電池において利用するための膜－電極組立物。

【請求項2】 前記イオノマー材料が陽子伝導材料から成ることを特徴とする、請求項1による膜－電極組立物。

【請求項3】 前記イオノマー材料がナフィオン(Nafion)から成ることを特徴とする、請求項1による膜－電極組立物。

【請求項4】 前記電気伝導性材料が黒鉛から成ることを特徴とする、請求項1による膜－電極組立物。

【請求項5】 更に触媒材料を含むことを特徴とする、請求項1による膜－電極組立物。

【請求項6】 前記実質的に下地形状に沿った層が更に触媒材料を含むことを特徴とする、請求項1による膜－電極組立物。

【請求項7】 前記触媒材料が遷移金属から成ることを特徴とする、請求項6による膜－電極組立物。

【請求項8】 以下の構成から成る膜－電極組立物。

イオノマー材料の多孔性層；

イオノマー材料及び電気伝導性材料から成り且前記多孔性層に密接して結合された第一表面と、伝導性極板と電氣的な接触界面を形成するための第二表面とを具備する界面層；前記イオノマー材料は、前記第一表面においてより高い濃度を有し、前記第二表面においてはより低い濃度を有する。

【請求項9】 前記多孔性層が更に触媒材料を含むことを特徴とする、請求項8による膜－電極組立物。

【請求項10】 前記多孔性層が更に、前記イオノマー材料及び前記膜電解質と良く混合された触媒材料を含むことを特徴とする、請求項8による膜－電極組立物。

【請求項11】 前記多孔性層が更に電気伝導性材料を含むことを特徴とする、請求項8による膜－電極組立物。

【請求項12】 前記界面層が更に触媒材料を含むことを特徴とする、請求項8による膜—電極組立物。

【請求項13】 前記界面層の前記電気伝導性材料が、実質的に下地形状に沿った触媒材料から成る被膜を含むことを特徴とする、請求項8による膜—電極組立物。

【請求項14】 前記下地形状に沿った被膜が、触媒材料のナノ粒子から成ることを特徴とする、請求項13による膜—電極組立物。

【請求項15】 前記多孔性層が前記界面層と共に10マイクロメートルより小さい厚さを有することを特徴とする、請求項8による膜—電極組立物。

【請求項16】 前記多孔性層が前記界面層と共に1マイクロメートルより小さい厚さを有することを特徴とする、請求項8による膜—電極組立物。

【請求項17】 以下の構成から成る、重合体電解質膜と共に用いるための膜—電極組立物。

前記重合体電解質膜の表面上に密接して形成された、イオノマー材料及び触媒材料から成る多孔性層；及び

前記多孔性層に密接して結合された第一表面と、伝導性極板と電気的な接触界面を形成するための第二表面とを具備し、且電気伝導性材料、触媒材料及びイオノマー材料の共析混合物から成り、更に前記イオノマー材料及び前記電気伝導性材料に対して濃度勾配を有する界面層；

此处で前記イオノマー材料の濃度は前記第一表面から第二表面に向かって減少し、前記電気伝導性材料の濃度は前記第一表面から前記第二表面に向かって増加している。

【請求項18】 前記触媒材料が、触媒材料の濃度が前記第一表面から第二表面に向かって減少するような濃度勾配を有する、請求項17による膜—電極組立物。

【請求項19】 電気伝導性材料が黒鉛繊維から成り、前記触媒材料が前記黒鉛繊維部分上においてその下地形状に沿った被膜を形成する、請求項17による膜—電極組立物。

【請求項20】 イオノマー材料から成る基板を提供することと、

前記基板上にイオノマー材料及び触媒材料を共堆積させることから成る、電気触媒層を形成する方法。

【請求項21】 触媒材料の析出を増大させ且イオノマー材料の析出を減少させることにより実質的に純粋な触媒材料の層を形成するような、前記イオノマー材料及び触媒材料の析出を制御する工程を含むことを特徴とする、請求項20による方法。

【請求項22】 以下の工程から成る電極組立物を形成する方法：  
電気伝導性材料から形成された電極基板を提供すること；  
触媒材料を噴霧化すること；及び、  
噴霧化された触媒材料を前記電極基板上へ堆積させること。

【請求項23】 以下の工程から成る膜電極組立物を形成する方法：  
前記膜電極組立物における利用に適した膜を供給すること；  
前記の膜の表面に結合することの出来る結合材料、触媒材料、及び電気伝導性材料の混合物を共析すること。

【請求項24】 前記共析する工程が、前記結合材料、前記触媒材料、及び前記電気伝導性材料の相対濃度を制御する工程を含むことを特徴とする、請求項23による方法。

【請求項25】 前記相対濃度を制御する前記工程が、実質的に純粋な触媒材料の層を形成するための前記濃度の制御を含むことを特徴とする、請求項24による方法。

【請求項26】 前記相対濃度を制御する前記工程が、実質的に純粋な電気伝導性材料の層を形成するための前記濃度の制御を含むことを特徴とする、請求項24による方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****(発明の分野)**

此処に説明された装置及び方法は、反応に触媒作用を及ぼすのに用いられる膜組立物を製造するための材料及び方法に関し、特に、燃料電池の膜－電極組立物を形成するための材料と方法に関する。

**【0002】****(発明の背景)**

燃料電池技術は、数年後に燃料及びエネルギー産業において主役を演じる立場に置かれている。事実、2010年までに、約130ギガワットの燃料電池に基づく発電容量が米国内で架設され、世界全体では550ギガワット近くになるであろう。「白金基の燃料電池が商用になる」、メタルズ・ウィーク1996年2月19日号。これらの架設の大部分は、中央発電所としての働きをする発電設備、産業用発電機、及び民生用/住宅用発電機である。これらの発電設備は、最も商用として開発が進んだ燃料電池であり、一般的に500kwの装置で90オンスの白金を使用し、80－85%の金属が再資源化で回収できる、硫酸燃料電池（PAFC）を採用するであろう。エネルギー産業は、PAFCの開発に伴って、清浄で、効率的、無騒音で、且豊富なエネルギー源を提供する用意が出来ている。

**【0003】**

PAFC技術は発電所燃料電池設備での使用には適しているが、その高いエネルギー対重量比が、PAFC技術を、カリフォルニア州、ニューヨーク州、イタリア国などの人口密度の高い地域での汚染を低減するために現在要求されている、無排気ガス車両（ZEV）のような車両における利用には適合しないものになっている。これらの用途に対しては、陽子交換膜燃料電池（PEMFC）のような別の型の燃料電池よりよい解決策を提出する。PEMFCは許容できる重量対エネルギー比を有し、清浄で、効率的、且無騒音の技術を提供する。現在バンクーバー市のバラード・パワー・システムズ社は、既に実験的PEMFCを数台米国内の乗用車及びバスに搭載している。

**【0004】**

これらの実験的装置は勇気付けられる結果を示し、PEMFCは車両応用に関し内燃機関に置き換わるのに大きな将来性を保持していることが、現在広く認められている。PEMFCは優れた燃料経済性及び空気汚染物質のほぼ無排気性を提供し、環境省／産業界の新世代車両協力機構（PNGV）の性能目標を達成出来る。

#### 【0005】

しかし、車両にPEMFCを費用効果の高さを基準にして配備するためには、安価で且信頼性のあるPEMFCを必要とする。このことは、燃料を電気エネルギーに変換するのに白金やルテニウムのような高価な金属触媒を用い、従って高い材料費となりうる、PEMFCを含む全ての燃料電池に対する問題点である。PEMFCは、燃料材料の反応を促進しエネルギーの発生を容易にする触媒層を採用している。特に電気化学的燃料電池は、燃料及び酸化剤を電気及び反応性生物に変換するための、触媒材料の層を用いる。例えば流体反応物質は、電解質と接し且それにより隔てられている一对の電極に供給されることが可能である。電解質は、固体又は液体（支持された液体の基地）であろう。一般にPEMFCは、平面状電極の間に配置された、固体イオノマー又はイオン交換膜から成る固体膜電極組立物を用いる。

#### 【0006】

電極は一般に、電極基板、及び電極基板の一つの主表面上に配置された電気触媒層から成る。電極基板は、一般に、炭素繊維紙又は炭素布など多孔質で電気伝導性の材料の薄板から成る。電気触媒層は、一般に、白金を典型とする金属微細碎粉の形であり、膜電解質との界面において電極基板の表面上に配置され、望みの電気化学的反応を誘起する。

#### 【0007】

正極において、燃料は正極電気触媒層で酸化される。負極において酸化剤は多孔質負極基板を通過し負極電気触媒層で還元される。負極と正極の間の、選択性で且絶縁性のイオン交換膜は、陽子の正極から負極への移動を促進する。

#### 【0008】

電気触媒は、一般に、イオン交換膜に隣接した薄い層として供給される（米国特許番号第5,132,193号、及び第5,409,785号参照）。電気触媒層は、一般に、多孔質電気伝導性材料薄板の一主表面、又はイオン交換膜の一表面への被膜として

適用される。これらの電気触媒層は、正極及び負極の両方とも白金及び白金族元素から成り、現状ではPEMFCの高額部品となっている。検討の結果は、触媒が全原価15-21ドル/キロワットの2-3ドルを占めることを明らかにした。燃料電池コストの大部分は、集電装置、封止物、などを媒介とする膜面積に関連する。従って、触媒効率を上げて単位面積当りの電力を増大し、コスト低減を達成するという要望が存在する。

#### 【0009】

触媒材料を陽子交換膜に塗膜する現存の技術は、触媒材料の不十分な装填をもたらすものである。例えば、上で確認した米国特許に説明されているように、電気触媒層は、多孔質黒鉛「膜電極組立物」(MEA)及び/又は重合体膜表面に白金を充填する、液体スラリー溶浸法を用いて普通は形成される。しかし、触媒材料は、膜表面及び黒鉛MEAに近接して位置する時に最も効率的である。スラリー溶浸法は触媒を浪費することが多いが、それは電極材料中へ深くまで析出しすぎて電気触媒に貢献できないような、大きな塊状に触媒を析出させるからである。

#### 【0010】

触媒活性及び電池性能を高める一方で、貴金属を適度に又は少量装填することがPEMFC開発団体の研究目標である。実施的な進歩がなされたが、実際の車両応用を可能にするためには更なるコスト低減が達成されねばならない。

#### 【0011】

加えて、燃料電池の効率は、電池内部に形成される電気回路の質にも一部依存する。しかし、電気触媒層を形成する現存技術は、膜電解質と触媒材料間の電気接続が劣悪なMEAをもたらすものである。この劣悪な接続は、高い内部抵抗を引き起こし、電池によって生産できる電力を低減させる。このように、より低い内部抵抗並びにより優れた膜と触媒層との間の電氣的接続性を有するMEAに対する必要性が存在する。

#### 【0012】

##### (発明の要約)

一実施態様においては、本発明は、イオノマー材料、電気伝導性材料、及び触媒の混合物から成る。このような材料の実例は、ナフィオンなどの陽子伝導重合

体材料、黒鉛などの伝導性材料及び白金などの触媒である。この混合物はPEMFC用の電気触媒層として用いることが出来る。この目的のために、触媒は固体ナフィオン材料の基板面上にナフィオン溶液の噴霧と一緒に共析することが出来る。共析されたナフィオンと触媒は、固体ナフィオン基板の表面近傍の領域を充填し、ナフィオンと触媒の共析された膜を充填した表面上に形成する。したがって一実施態様においては、共析された電気触媒層が、ナフィオン基板の表面及び近傍の領域から成り、電気触媒はよく混合されたナフィオン及び触媒ナノ微結晶から成り、0.1から20ミクロン厚である場合がある。

#### 【0013】

この電気触媒層の構造は、従来の触媒粒子が膜の奥深くに埋め込まれ、電池の電気化学に寄与できないという、電気触媒層の問題点を避けられる。

#### 【0014】

更なる実施態様においては、触媒粒子は電極組立物の黒鉛繊維の表面近傍及び孔内に形成されることがある。この電気触媒層の構造は、従来の触媒粒子が多孔質炭素電極の奥深くに埋め込まれ、電気化学に寄与できない、電気触媒層の問題点を同様に避けられる。

#### 【0015】

採否は任意であるが、種々の電気伝導性材料の円錐形物又は微粒がガス通気性を高めるために埋め込まれることが可能である：正極では水素、負極では酸素及び水蒸気。

#### 【0016】

更なる実施態様においては、黒鉛のような伝導性材料が多孔質基板を提供するための繊維として析出され、触媒のナノ粒子及びナフィオンの溶液が多孔質基板を提供するために黒鉛繊維と共析されることがある。

#### 【0017】

多孔質基板は、その表面形状に沿った触媒とナフィオンの層（コンフォーマル層）を有する黒鉛繊維から成ることがある。

#### 【0018】

発明のその他の面及び実施態様は、以下の例証となる実施態様についての説明



から明らかになるであろう。

### 【0019】

(例示実施態様の詳細な説明)

ここで、本発明による材料及び方法が、例証となる実施態様、特に燃料電池における膜-電極組立物として使用するための材料及び方法に採用できるような例示となる実施態様を参照して説明されるであろう。これらの材料はイオノマー、伝導性材料、及び触媒材料の共析組立物を含むことがある。しかし、本発明は此处に説明され描写される実施態様に限定されるものではなく、本発明は此处で説明される材料を採用できる代わりの装置や方法と同時に、多数の代りの材料も具象化することを理解されるであろう。本発明を例証する目的で、此处に記述された材料及び方法が、PEMFCに採用される型の膜-電極組立物を参考にして説明される。しかし、その他の応用は等業者によって直ちに理解されるであろう。これらの応用は、組立物が電氣的接続を形成するために用いられる応用、特に電流を発生する表面反応触媒作用をする応用を含む。これら代りの応用は、制限なしに、廃水処理のための電解の促進及び水素分離用の組立物と同様に、PEMFC以外の燃料電池用の膜-電極組立物開発への応用を包含するであろう。

### 【0020】

図1は本発明による膜-電極組立物(MEA)を備えた燃料電池10を描写している。一般に、描写された燃料電池10は、水素や酸素などの燃料を処理することにより電気を発生する電気化学的装置である。描写された燃料電池の中心部は、重合体膜電解質で隔てられた二つの電極、正極及び負極から成っている。各電極はMEAの一側面上に保持される。電極基板は、燃料電池内の流体の反応物及び生成物に対して透過性になる多孔質構造を具備している。MEAは更に各膜/電極層界面に配置された電気触媒、一般に白金などの触媒材料の薄膜からなる被膜を備えている。電気触媒層は、燃料電池内に望みの電気化学反応を誘起することが出来る。正極では、水素燃料は触媒作用により自由電子及び陽子(正の水素イオン)に解離する。自由電子は外部回路を通じて有効な電流の形で伝達される。この目的のために、電極は電氣的に連結され、外部負荷を通して電極間に電子を伝達する通路を提供する。陽子は膜電解質を貫通して負極へ移動し空気などの気体流から

の酸素及び外部回路からの電子と結合し、水及び熱を形成する。個別の燃料電池は、燃料電池スタックに結合され、用途に応じて要求される量の電気エネルギーを提供する。

#### 【0021】

図1を参照して、描写された燃料電池10は、固体重合体電解質として働くイオン交換膜から成り、二つの電極、即ち正極16及び負極18間に挿入されたMEA12を備える固体重合体燃料電池である。正極16及び負極18は、固体重合体電解質上に配置され、少なくとも部分的に多孔質電気伝導性薄板材料から形成された基板層から構成される。各基板はMEA12の一主表面上に配置された電気触媒の薄層を更に提供することが出来る。描写されたMEA12は正極流れ場極板14及び負極流れ場極板15の間に挿入される。描写された正極流れ場極板14は、正極流れ場極板14の表面に彫刻、フライス加工、又は成型加工された燃料流路30を備えている。同様に、負極流れ場極板15は、負極流れ場極板15の負極18に面している一表面上に彫刻、フライス加工、又は成型加工された描写されている流路32などの少なくとも一つの酸化剤流路を備えている。MEA12の共に働く面に対向して組み立てられた時、流路30及び32は燃料及び酸化剤のそれぞれに対して反応物質流れ場通路を形成する。この流体流れは、描写された空気供給源20、燃料供給源22、排気口24、及び燃料再循環28の作用によって生ずる。

#### 【0022】

上で述べたように、触媒層によって推進された反応は、伝導板38及び40を通じて運ばれる電流を誘起する。描写された伝導板38及び40はMEA12の触媒層に対して突き合わせられる。一実施態様において、伝導板38及び40はキャボット社から供給される型の加熱処理XC72炭素から作成した平板炭素電極から成る。伝導板38及び40は、触媒層と直接接触し、それと電氣的に連絡する。

#### 【0023】

図2は図1で描写されたMEA12を更に詳細に描写する。特に図2は、MEA12の実施態様が、両面に正極16と負極18を保持し、負極伝導板38及び正極伝導板40と接触可能なイオン伝導膜を備えていることを描写している。描写されたMEA12の電極部分の少なくとも一つは、イオノマー膜又はイオン伝導膜（ICM）としても理解

されている固体重合体電解質と接触する白金などの触媒電極材料を備えている。

#### 【0024】

一般に当業者にはよく知られているように、イオノマー膜は電気化学電池において固体電解質として用いられる。イオノマー膜は、それ以外で固定された三相境界を燃料電池内で維持するために必要となる複雑な電解質付属機構や綿密な制御の必要性を排除する。現在、燃料電池応用のために研究されている多くのイオノマー膜がある。これらは、カナダ国バンクーバーのバラード・パワー・システムズ社製造のバラード／ダウ膜；米国デュポンケミカル・カンパニー社製のナフィオン系列の膜；日本国旭ガラス社製のフレミオン系列の膜；及びフロリダ州パーム・ハーバーのDAIS社製DAIS膜などの陽子交換膜を含む。加えて、過フルオロスルフォナート・イオノマーのナフィオン〔商標〕に市販の多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜（ゴアテックス〔商標〕）を充填して複合イオン交換膜が調整されている。これらの複合膜は、電気化学学会誌132巻514－515頁（1985）に説明されている。この研究の主な目標は、ナフィオン〔商標〕の望ましい化学的、機械的特徴を持ち、低コストで生産できる複合膜の開発であった。この研究は、これらの複合膜の生産に必要な重合体の装填が、高価な過フルオロスルホン酸膜の低価格代替膜を生み出すことを示唆した。描写されたMEA12は、これらの膜の全て、又は他の適した膜であればどのようなものであっても包含することが出来、これらの代替膜又は厚さや化学組成の異なる他の膜の利用は、本発明の範囲を逸脱するものではない。

#### 【0025】

イオノマー膜は性能を改善するか又は機能追加を達成するための、他の装置や試薬と協力して用いることが出来る。例えば、燃料電池応用向けの最も代表的なイオノマー膜は、陽子交換膜である。陽子交換膜において、膜に共有結合的に結合した酸類は膜の一面から他面への陽子の通過を容易にする。膜内の陽子の輸送はグロータス連鎖型機構を含む機構に従って進行する。それ故、通常は水素イオン輸送には水分子が必要である。もしもイオノマー膜が十分に水和されていないと、水素イオン移動は減衰され、燃料電池の性能は低減する。極端な場合は、高温での膜の脱水は亀裂及び、そのイオン伝導能力を失うことにつながる。最近、

イオノマー膜にヘテロポリ酸をドーピングすることは、膜中で水を非揮発性酸類で置換することにより、脱水の問題を軽減する助けとなる。描写されたMEA12は、脱水問題を低減するためにヘテロポリ酸を含有するイオノマー膜を自由選択として含むことが出来る。膜性能を改善又は拡張するような化学組成における他の変更も、本発明の範囲から逸脱することもなく、存在することができる。

#### 【0026】

同様に、最も普通の触媒材料は白金であるが、周期律表で同一族の他の元素、イリジウム、ロジウム、オスミニウム、ルテニウムを含む、如何なる適切な触媒材料でも採用することが出来る。他の遷移金属も亦使用できる。更に、此处に記述された組成を採用した触媒材料は、ルツァク氏他に対する米国特許第4,880,711号において吟味されている白金とカリウムからなる合金触媒を含む燃料電池用三元合金触媒を含有することが出来る。触媒の添加元素は、クロム、コバルト、ニッケル及び／又はそれらの混合物を包含することが出来、採用される実施の触媒は用途に応じて選択することが可能である。

#### 【0027】

明確さを目的に、MEAはデュボン社で製造され商標ナフィオンで販売されている型のイオノマー膜を参考にして記述する。ナフィオンは、それ以外では固定された三相境界を燃料電池内で維持するため必要となる、複雑な電解質付属機構や綿密な制御の必要性を排除する。ナフィオンはイオノマー膜の陽子交換型のものである。膜に結合した酸類は、膜の一つの面から他方の面への陽子の通過を容易にする。膜内の陽子の輸送はグロータス連鎖機構に従って進行するので、輸送される各水素イオンに対して4から6個の水分子が必要である。ナフィオン膜は、本質的になめらかな二元材料本体から成る。膜は、三相境界を第三空間寸法に拡張するという固有の欠陥を呈する。加えて、イオノマー膜は濡れた時、膨張する傾向を有している。従って、表面積の大きな電極をイオノマー膜表面に取り付けることは困難であることが見出された。

#### 【0028】

この問題に焦点を当てるために、描写された燃料電池10は、ナフィオン、黒鉛、及び白金の共析混合物を各主表面上に備えたMEA12から成っている。共析され

た混合物は、ナフィオン基板の表面に密着して結合され、大表面積電極として働ける電気伝導性多孔質面を形成するように組成が漸近的に遷移する電気触媒層として働き、正極流れ場極板14又は負極流れ場極板15のいずれかをを用いて電気回路へ接合するのに適している。

#### 【0029】

図3及び図4は、反応を促進するための触媒層を提供する、白金被膜ナフィオン基板の顕微鏡写真を描写する。図3は基板表面の5,000倍拡大写真で、図4は基板表面の50,000倍拡大である。白金の描写された層は、本発明により形成され得る電気触媒層の代表的な型である。図3に示されるように、白金層は燃焼化学蒸着 (CCVD) 法を用いて得られた平らで連続的な極微粒白金被膜である。20万倍倍率での分析は径が5から10nmの白金粒度を確認した。CCVD法で達成される小粒度はナフィオン上の実質的に下地に沿った被膜 (コンフォーマルコーティング) を提供する。ナフィオンと白金の間の接触が優れているのは、白金材料がナフィオン材料と一緒に共折することが出来。ナフィオン基板の一主表面上に白金をより完全に一体的化するからである。白金集合体の大部分は30nmより小さく、好ましくは10nmより小さく、更によいのは3nmより小さい。実質上触媒の装填は10、20、50、100、150、及び $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ として達成される。加えて、ここに説明した電気触媒は、空気/水素系において、 $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満の白金装填量の場合に、 $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ で0.7Vを生産できる燃料電池に採用することが出来る。複合材料は、陽子電極基板の各主表面上に配置され、ナフィオン基板の材料とよく混合することが出来る。

#### 【0030】

図5は、本発明によるMEAの一部を象徴的に描写したものである。特に、図5は、伝導層66がその上に析出された触媒材料の薄層64を有するナフィオン基板62を備えたMEA60の表面の透視模型図をミクロン尺度で示す。示されているように、触媒材料の層64は、図5に小さな十文字68で示した複数の微粒子を含むことが出来、気体透過性伝導材料66及びイオノマー膜62の間に一つの層を形成することが出来る。以下により詳しく説明するように、白金結晶などの触媒材料はCCVD法により析出でき、イオノマー基板62に密接して結合される触媒層64を形成する。こ

れは、イオノマー基板中に浅く進展する触媒層68を示す図5により部分的に描写されてしまう。

#### 【0031】

析出過程の際に、黒鉛繊維などの伝導材料が触媒材料64と伝導材料とを一緒に共析している材料中に導入されることがある。伝導材料対触媒材料の比は、触媒層64の上面に伝導材料だけが最終的に析出されるまで増加し、触媒層64と親密な接触を形成する伝導基板66を生成する。再度、伝導材料66と触媒材料68との間の親密な結合は、伝導層66中へ浅く進展する触媒微粒子68によって示されている。図5を見ると、材料の勾配がMEA 60の厚さ方向を横切る方向に存在し、材料は実質的に純粋なナフイオンから推移して、ナフイオンと混合した触媒材料の濃度が増加して実質的に純粋な触媒材料に至り、次いで伝導材料と混合した触媒材料に遷移し、最終的には実質的に純粋な伝導材料になる。伝導材料と共に多孔性及び気体透過性も亦増加することが望まれている。

#### 【0032】

図6は、更に本発明によって達成される、進歩した触媒層構造を描写している。図6は、陽子交換膜72が黒鉛繊維74と接触できることを描写する。黒鉛繊維74は、炭素繊維電極構造を形成できる。この電極触媒層を形成するためにCCVD触媒がナフイオン溶液の噴霧と共析され、ミクロンの尺度の膜を表面領域近くにおいて触媒のナノ微結晶で充填することができる。CCVD触媒微粒子は、電極組立物における黒鉛繊維中の孔の表面近傍においても亦形成されることが出来る。これは、黒鉛繊維及びPEM膜の表面近傍に析出された触媒材料を有する構造を提供し、それにより触媒材料が電池の電気化学に寄与できず、且不必要な触媒材料装填に起因してコストを増大させるだけの、膜と多孔性炭素電極内の奥深くへと触媒材料を埋め込むような、従来触媒方法に伴う問題点を回避する。

#### 【0033】

図7は、イオン伝導材料上へ触媒材料をCCVD析出する方法を描写し、ナフイオンなどのイオン伝導性材料を白金などの触媒材料と一緒に共析するような、材料の共析方法を描写している。更に、黒鉛などの伝導材料がイオン伝導性材料及び触媒材料と一緒に共析されるような諸実施態様も実行されることがある。

## 【0034】

図7は、ナフィオンなどのイオン伝導膜上に電気触媒層を形成するための析出装置80を描写した機能ブロック図である。図7に描写された装置80は、酸化ガス供給源82、流量計84、アトマイザー／蒸発器86、系内濾過器88、HPLCポンプ90、前駆体92、及び処理されるべき基板96を含む。予備工程において、基板は腐食法などで洗浄することが出来、析出用の基板が用意される。図7に示すように、タンク82からのガスが流量計84を貫通してアトマイザー／蒸発器86に入るように諸構成要素を配置することができる。同時に、供給源92からの前駆体溶液が溶液の超臨界圧又はその近傍まで高圧液体クロマトグラフィー・ポンプ90で吸引され、系内濾過器88を通して蒸発器86へ送られる。蒸発器86は前駆体溶液を霧状にすることが出来、前駆体溶液を基板96上へCCVDさせるように溶液を燃焼させる。

## 【0035】

アトマイザー／蒸発器96の末端において、溶液はその溶液の超臨界領域近傍か又はそれ以内の温度に加熱されるであろう。加熱され加圧された溶液は蒸発器86の末端から霧状の噴霧として放出されるであろう。蒸発器86から放出された溶液は、加熱され加圧された溶液を急激に膨張させるような十分に低圧の雰囲気内に入ることが理解される。この急激な膨張が結果として基板表面上へ投射できるサブミクロンの微粒子の生成をもたらす。

## 【0036】

蒸発器86は米国特許に説明されたアトマイザーと同様であってよく、入力設定及び前駆体溶液に依存して、種々の程度に液体前駆体溶液を蒸発させることが出来る。酸化ガス的高速流が、蒸発した前駆体溶液に近接して導入され、蒸気-ガス混合物を生成する。蒸気-ガス混合物は燃焼され、燃焼炎が被覆されるべき基板96上に向けられる。析出を制御することによって、被膜の顕微鏡組織は滑らかで緻密から、多孔質で柱状晶的、へと変化させることが出来る。10 Åから100 Å又はそれより大きい半径を有する接着性のよいナノ相微粒子が析出できる。超臨界又は超臨界近傍の溶液の急激な膨張による小さな単一層分散微粒子の形成は、この技術分野で吟味されてきており、本出願が優先権主張しておりその教示内容を取り入れてある上で吟味した特許出願と同じく、これも教示内容を参考にして

取り入れてあるトム氏他の「超臨界流体による微粒子形成」エアロゾル科学学会誌22巻1991年（555頁）を包含している。

#### 【0037】

図7に描写された方法の一つの特別な実行例において、CCVD触媒はナフィオン溶液の噴霧と一緒に共析することができ、ミクロンの尺度の膜表面領域近傍に白金のナノ微結晶を充填する。この目的のために前駆体溶液は、デュポン社のナフィオン117過フルオロスルホン酸重合体電解質の溶液形態のもの（米国ペンシルバニア州メンデンホールのソリューション・テクノロジー社からナフィオンの5%溶液1100EWとして得られる）と一緒に析出さるべき触媒材料から構成されるであろう。必須事項ではないが、個別操作においてCCVD白金微粒子が電極組立物の黒鉛繊維の孔内表面近傍に形成されることもあり得る。これは、触媒が電池電気化学に寄与できないような膜及び多孔性炭素電極内の奥深くへと、触媒微粒子を埋め込んでしまうことがある従来の触媒析出方法に伴う問題点を、避ける又は提言することが出来る。他の追加して選択されることがあるいずれの工程においても、気体透過性を高める種々の材料の伝導性尖塔状物を、ミクロンの尺度で形成することをその方法が含むことがある：正極では水素；負極では酸素と水蒸気。PV D及びCVDこのような柱状物や尖塔状物を得るのに用いられることがある。

#### 【0038】

図8は、図7に描写した装置を用いて形成できる、黒鉛、ナフィオン、及び白金の共析組成物のSEM像を提供する。図8において、共析組成物はMEAの作製の実行中に形成され、組成物はイオノマー膜上に析出される。結果が図9に描写されている組成物のXRD解析を容易にするために、銅がXRD解析結果に限られた影響しか与えない材料なので、銅を基板として用いた。

#### 【0039】

図8a及び8bは、基本倍率及び2000nmが一センチメートルに対応する拡大倍率での組成物を示す。図8は析出された黒鉛の繊維が伝導性材料の多孔性層を提供することを示す。多孔性層は、ガス及び燃料に黒鉛内を透過させ、且描写された組成物を支持しているイオノマー膜に接触させる。黒鉛繊維に接着して繊維を被覆するのは、白金結晶及びナフィオン微粒子である。黒鉛の粗さは基板の表面積を



増大させ、MEAにより処理される材料と接触する触媒を一層効率よく配置することが出来る。この方法に対する溶液流量は、条件と応用に依存して一分間あたり1と100ccの間であろう。

#### 【0040】

図8は、高い効率と大電流を扱う能力を得るために、触媒とイオノマー電解質の間の接触を最大化する効果的なMEA設計を提供出来る、此处で説明した組成物を示す。特に此处で説明した組成物は、触媒、イオノマー、及びガス反応物質の間の、改善された界面を提供する。その目的のために、触媒材料のナノ微粒子で被覆された多孔性黒鉛繊維は、イオノマーと接触している触媒の表面積を最大化することにより触媒利用を最適化するように働いて、酸化還元反応の触媒表面サイトとイオノマー膜との間の陽子交換を効果的に促進する。これは、イオノマーと直接接触していない、又はガス界面及び電気伝導体近傍に存在しない触媒、所謂「非一関与」触媒の量を減少させる。

#### 【0041】

図9は、図8に描写組成物のXRD図形を描写している。示されているように、組成物は黒鉛、ナフィオン、及び白金から成る。白金は、粒度4nm未満の小さな微結晶相として存在する。XRD解析に際してナフィオンに対して得られた低い広がった図形が示唆するように、ナフィオン微粒子も同じ尺度であろう。

#### 【0042】

ここで本発明者等は、本発明による組成物の特別な実施例の説明に入る。

#### 【0043】

(実施例)

本発明による触媒層の実施例が作製された。結果は、白金の $0.01-0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ の装填量で被覆された陽子交換膜を備えたものであった。これらの膜は次いで燃料電池組立物の部品として成功裏に試験された。

#### 【0044】

特にPEMFCに対する触媒層は、ナフィオン膜上へ金属白金を析出させて形成した。この目的のために、図7に描写された装置80に似た高圧液体クロマトグラフィー (HPLC) ポンプ及びアトマイジング装置を含む試験台を構築した。アトマイ

ジング装置は、米国特許番号第5,652,021号及び第5,858,465号並びにW0 97/05994に記載された装置と似たものであった。試験台は、被覆される基板が析出炎の前でx及びy方向へ自動的に動くことが出来るものであった。このようなx-y運動の提供は、一对のローラーに巻きつけて材料のウェブ上に巻物を巻き上げることが出来る材料の巻物として基板を供給することを含めて、従来装置を採用することが出来る。材料は、触媒及びその他材料の析出のためにアトマイジング装置の下方を通過することが出来る。必須事項ではないが、試験台は、複数ノズルの下を通る時広幅のウェブを被覆できるように、噴霧ノズルの列を形成するように複数のアトマイジング装置を採用することがある。この治具は、析出ノズルに対向して配置された冷却空気管と一直線上に並ぶようにして、炎の前を通過する時に基板を冷やすことも出来る。

#### 【0045】

HPLCポンプは前駆体を含む溶液をアトマイジング装置に運ぶ。アトマイザー／蒸発器は、液体前駆体溶液を入力設定及び前駆体溶液に依存して、種々の程度に蒸発させることが出来る。酸化ガス的高速流が蒸発した前駆体溶液の極近傍に導入されて、蒸気-ガス混合物を発生する。蒸気-ガス混合物は次いで燃焼され、燃焼炎は被覆されるべき基板上に向けられる。これらの析出を制御することにより、被膜の顕微鏡組織は滑らかで高密度から、多孔質で柱状晶まで変化させることが出来る。試験結果は、接着性のある半径10 Åから100 Åのナノ相微粒子を析出させられることを示している。炎温度と実際の基盤温度とは同じでないことに注意すること。

#### 【0046】

実験に際して、炎プラズマ温度が基板の溶融及び／又は参加温度より上の炎温度領域中に保持された冷却基板上に、薄膜が析出された。結果として、陽子交換膜を破壊しないで、又はその性質を変化させないか又は実質的に変化させないで、化学反応を起こすことが出来る。

#### 【0047】

これらのより大きな試料の被覆方法を改善するために、析出時間、炎温度、運動速度、冷却方法、溶液前駆体の型、及び溶液濃度についての影響を決定するた

めに、多数個の試料が処理された。結果は、往復速度、冷却速度、及び析出時間が、析出物の顕微鏡組織を決定する主要因子であることを示した。

#### 【0048】

結果として得られた膜は、次いでPEMへの接着性、視覚的品質、ミクロ構造及び伝導性について解析された。5" 平方試料が、評価のために両側面3" 平方の領域に被覆された。これらの試料はある領域の装填量を呈示した。また、8" 平方の膜が、10から200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  の2の装填量を評価するために被覆された。

#### 【0049】

視覚的には、被覆は最も高い炎温度（800—1000℃）の時に光沢のある金属色であった；対照的に低温（450—550℃）で析出されたときに目視結果は初期の茶色から黒色へと被膜が厚くなるに従って変化する。これらの被膜の評価は、低温被膜がPEMとしての用途に対してある面で優れていることを明らかにした。従って、析出は1000℃まで可能であることが確かめられたけれども、最適の触媒PEM特性はだいぶそれより低い温度で達成される。ナフィオンに対して性質を劣化させる影響は測定されなかった。

#### 【0050】

X線回折解析及び走査型電子顕微鏡検査（SEM）は、膜の表面上に均一な微粒子白金層の析出を確認した。図3及び4は白金で被覆されたナフィオン膜の表面を示す。上の部分は5000Xの倍率で撮ったもので、下の部分は選択された領域の10Xの倍率である。写真は平滑な、連続的、微粒子の白金被膜を明確に示した。200,000 X倍率での解析は、直径1—5nmの白金粒度を確認した。被覆治具からの残留物のEDX分析は、白金、カルシウム、及び塩素の存在を検出した。塩素とカルシウムは、使用した前駆体からの可能性がある汚染物質である。これらの汚染物質を将来の前駆体中から減らす又は除去するために、従来法による工程が採用できる。

#### 【0051】

5" × 5" のナフィオン試料が、PEMFCの部品として評価するために被覆された（3" × 3" の析出面積）。被覆された膜は、二つの平らな炭素電極（加熱処理XC 72、キャボット社）の間に配置され、燃料電池組立物を形成した。得られた結果は、25cm<sup>2</sup> 燃料電池に対し、0.3ボルトで12アンペアのエネルギー生産という結果

を含むものであった。これらの結果はこの被膜が燃料電池の仕組みにおいて機能することを示唆している。

#### 【0052】

ナフィオンの8"×8" 試料が同様に被覆され、予備試験結果は肯定的なものであった。試験された試料は $\text{H}_2/\text{O}_2$ 系で試験された時、 $408/\text{cm}^2$ の触媒面積の試料に対して $1\text{A}/\text{cm}^2$ で約0.65Vのエネルギー生成が行なわれた。この試料は概算白金装填量 $80\text{g}/\text{cm}^2$ であった。白金装填量を更に増やした一組の試料は、2個の電池性能を明確には改善しなかった。図7は $80\text{g}/\text{cm}^2$ 試料に対する試験結果を示す。

#### 【0053】

代りの実施態様において、組成物は触媒材料及び／又はイオノマー材料と一緒に被覆されるか、又は緊密に混合された伝導材料の柱状構造から構成される。説明の目的で、図11は柱状結晶伝導材料の断面図を描写している。特に図11は、イットリア安定化ジルコニアの高密度なCCVD相に析出された、「疎な」柱状顕微鏡組織を有するCCVD伝導性ランタノーストロニウムマンガン酸塩（LSM）層の走査型電子顕微鏡像を呈示する。図11に描写された組織は、増大された表面積及び増大された又は制御された気体透過性を与えるために、此処に記載されているMEAと一緒に採用することが出来るであろう。同様に、図12は此処に記載されたMEAの代りの実施態様において採用され得る組織を表示する。図12は酸化チタン微結晶から成る非常に疎な微細尺度のホイスカー状組織を示す。チタニアは伝導性酸化物ではないが、図6に示されるように、CCVD伝導性酸化物に対しては同様の「ホイスカー」顕微鏡組織が発達することが分かっている。

#### 【0054】

上述した装置は、本発明の装置を例示するものであって、完全に代表するものではない。当業者にとっては、本発明の範囲を逸脱することなく、此処で説明した装置に種々の修正や追加がなし得ることは明らかであろう。例えば、此処で説明した装置は、感知器や排水処理装置を備えるように修正できる。加えて、此処に説明された装置は、多孔性電極組立物必要とする他の如何なる装置、特に電流を発生するために触媒反応を用いる装置に採用できる。したがって、本発明は此処に開示した装置に限定されるものではなく、以下の法の許す限り広く解釈された

特許請求の範囲から理解されるであろう。

【0055】

以下の図面は、本発明のある説明的实施態様を描写したもので、同一の参照番号は同一の発明要素を示す。これらの描写された実施態様は、本発明の説明のためのもので、如何なる制限をするためのものでもないことが理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

固体電解質を有する燃料電池を描写する。

【図2】

図1に描写された燃料電池を更に詳細に描写する。

【図3】

図2に描写された燃料電池で採用できる、触媒塗布イオノマー基板の顕微鏡写真を提供する。

【図4】

図2に描写された燃料電池で採用できる、触媒塗布イオノマー基板の顕微鏡写真を提供する。

【図5】

本発明による組成物において達成可能な材料の、実質的に連続な濃度勾配を図式的に描写する。

【図6】

本発明による一組成物の分子構造を図式的に描写する。

【図7】

膜—電極組立物を形成する方法を図式的に描写する。

【図8】

黒鉛、ナフィオン、及び白金の共析組織の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図9】

図8a及び8bの共析組成に対するX—線回折図形を描写する。

【図10】

ナフィオン集合体上の白金ナノ粒子被膜を示すTEM顕微鏡写真を提供する。

【図11】

膜—電極組立物での使用に適した伝導性被膜の開放型柱状構造を図式的に描写する。

【図12】

膜—電極組立物での使用に適した被膜のホイスカー状結晶粒構造を図式的に描写する。

【図1】

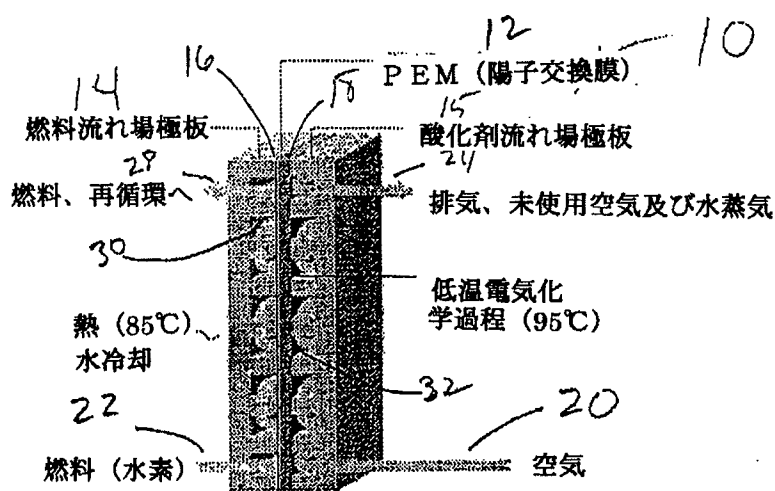


Fig. 1

【図2】

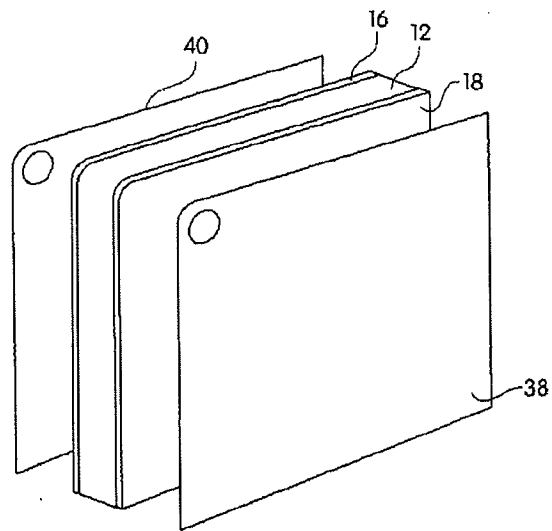


Fig. 2

【図3】

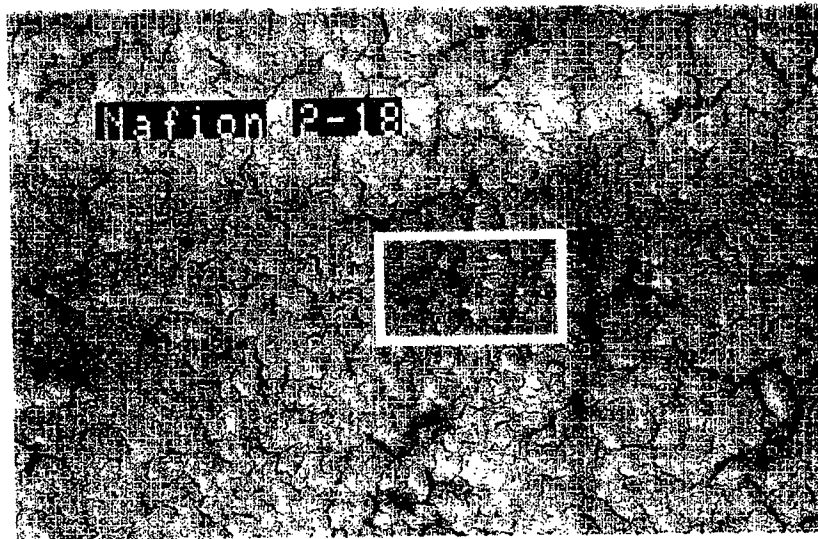


Fig. 3

【図4】

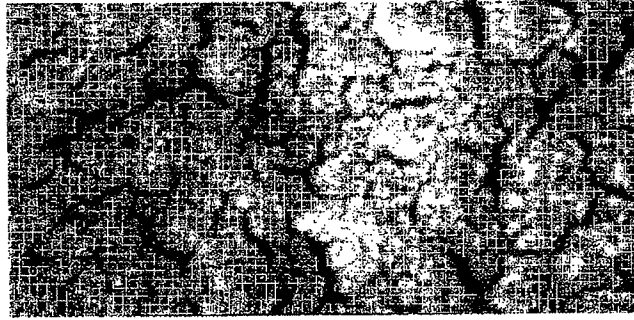


Fig. 4

【図5】

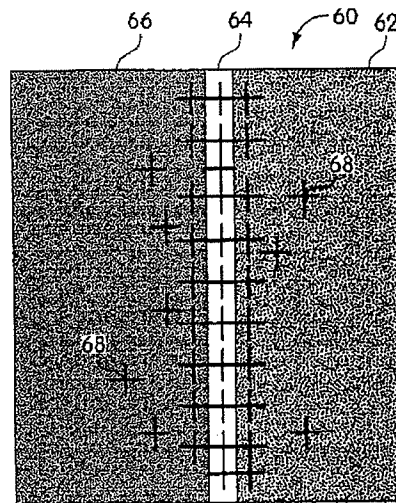
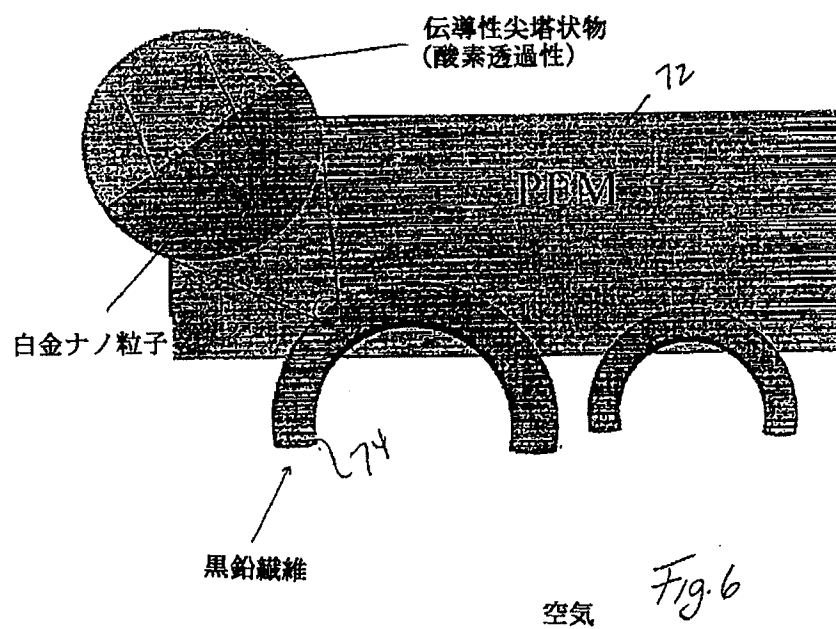


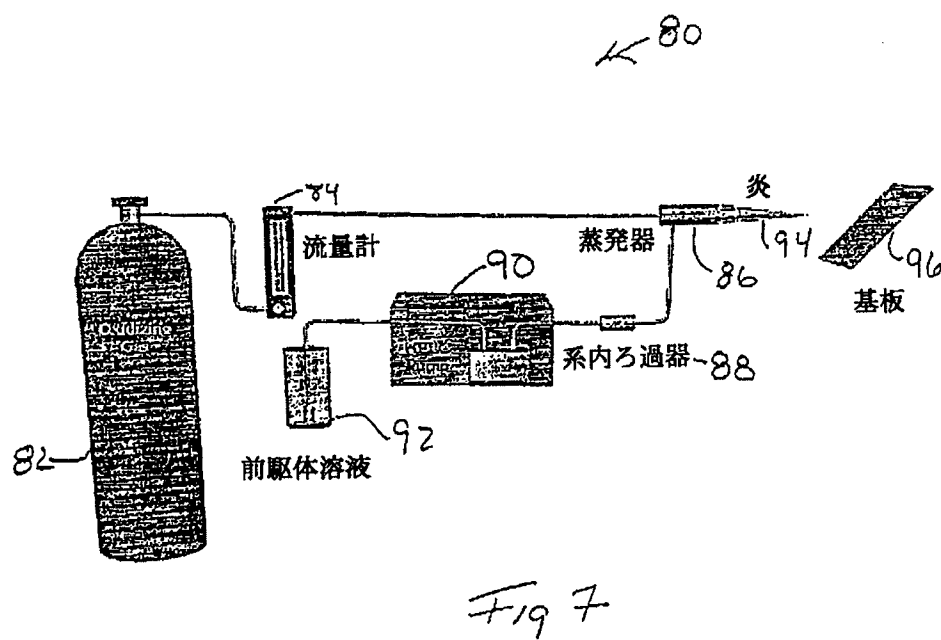
Fig. 5



【図6】



【図7】

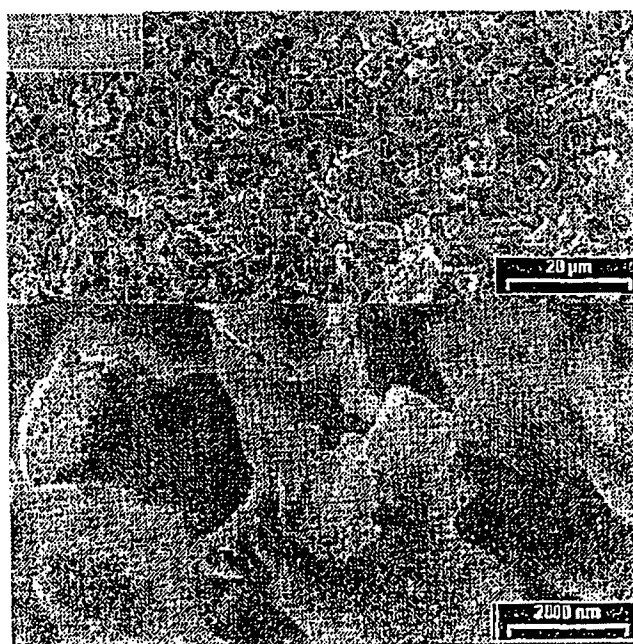


【図8】

銅基板上の黒鉛／ナフィオン(Nafion)  
／白金共析物の走査電顕像

Fig 8a

Fig 8b



【図9】

銅基板上の黒鉛/ナフィオン/白金共析被膜のX線回折図形

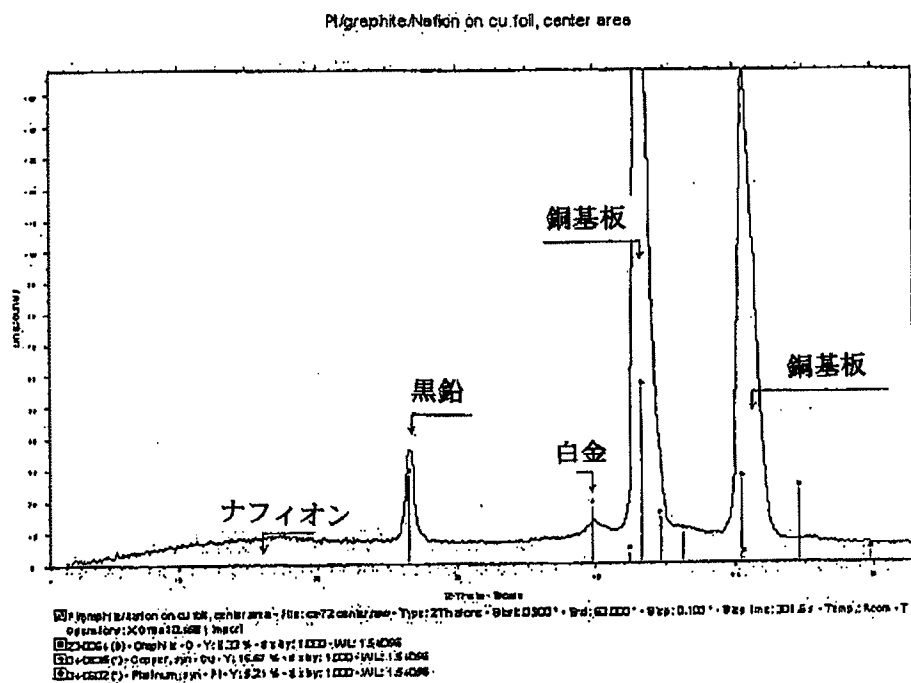


Fig 9

【図10】

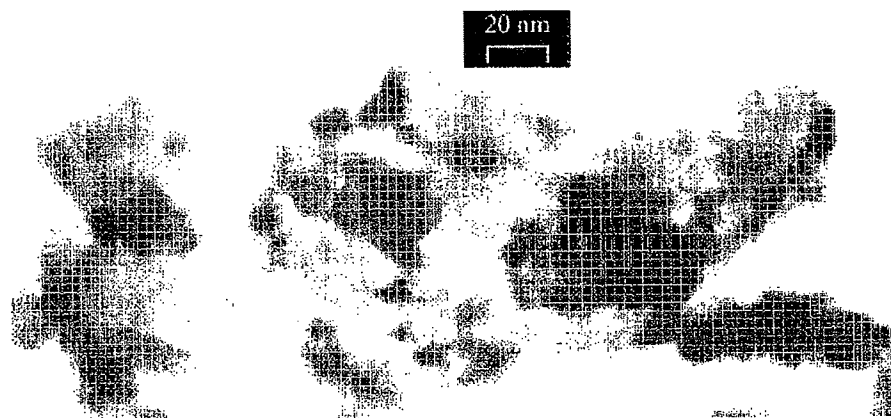


Fig. 10

【図11】

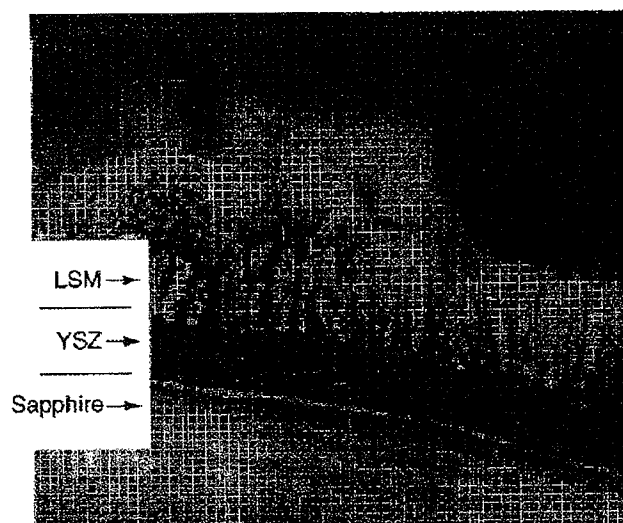


Fig. 11

【図12】

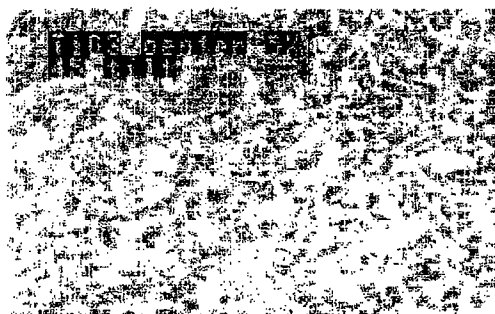


Fig. 12

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 00/13982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 814 520 A (IMRA AMERICA INC) 29 December 1997 (1997-12-29) abstract	1-7
A	EP 0 875 950 A (IMRA AMERICA INC) 4 November 1998 (1998-11-04) column 11, line 48 -column 12, line 8 claims	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 2000

Date of mailing of the international search report

15.05.2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Riba Vilanova, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 00/13982**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 5.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-7

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

## 1. Claims: 1-7

Membrane-electrode assembly comprising a porous substrate and a layer of ionomeric material thereon.

## 2. Claims: 8-26

Membrane-electrode assembly comprison a layer of ionomer, an interfacial layer with a graded composition and a conducting plate. Method of depositing ionomer layer.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 00/13982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0814520 A	29-12-1997	US 5948464 A	07-09-1999
		JP 10106530 A	24-04-1998
EP 0875950 A	04-11-1998	US 5882721 A	16-03-1999
		JP 10334877 A	18-12-1998

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I  
T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ  
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K  
E, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG  
, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,  
RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, C  
H, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ  
, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, K  
G, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT  
, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, S  
E, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT  
, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB08 BB12 DD05  
DD08 DD10 EE02 EE06 EE18  
HH01 HH03 HH05  
5H026 AA06 BB04 BB08 CX02 CX04  
CX05 EE02 EE06 EE19 HH01  
HH03 HH05